

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-006716

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

H01B 12/04

C01G 1/00

C04B 35/00

H01B 13/00

(21)Application number : 03-222323

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 08.08.1991

(72)Inventor : OKAYAMA AKIRA  
 OKADA MICHIO  
 MORIMOTO TADAOKI  
 MATSUMOTO TOSHIMI  
 YANAI YOSHIMI  
 SATO HIROSHI  
 DOI TOSHIYA  
 TANAKA KAZUhide  
 KATO TAKAHIKO

(30)Priority

Priority number : 62240773	Priority date : 28.09.1987	Priority country : JP
62289353	18.11.1987	JP
62303168	02.12.1987	JP

## (54) OXIDE HIGH TEMPERATURE SUPERCONDUCTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain critical current density as high as at least 1000A/cm<sup>2</sup> in an oxide superconductor having superconductivity by providing 90% or more of a theoretical density ratio of the superconductor.

CONSTITUTION: The upper and lower surfaces of an oxide layer 1 covered with a metal layer 2 are formed into flat thin bands to such an extent as to have portions parallel to each other. A thickness of the layer 1 ranges from 0.35 to 0.75 of the whole thickness of a wire rod obtained by rolling. The whole thickness of the wire rod is made thin lower than 0.2mm. A thickness of the layer 2 is set to such a degree as to be deformable following contractile deformation of the layer 1 in sintering, where the layer 2 is elastic in use. In manufacturing, a metal pipe is filled with oxide having superconductivity. After drawing, the wire rod is subject to cold rolling in such a manner as to satisfy an expression:  $(t_i - t)/t_i \times 100 \geq 90$ , wherein  $(t_i)$  represents a thickness of the entirety of a cross sectional surface before rolling; and  $(t)$ , the whole thickness after rolling, followed by a heat treatment. Consequently, critical current density can be increased as high as at least 1000A/cm<sup>2</sup>.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-6716

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 12/04	Z A A	8936-5G		
C 0 1 G 1/00	Z A A S	7202-4G		
C 0 4 B 35/00	Z A A	8924-4G		
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		

審査請求 有 請求項の数 5 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平3-222323  
(62)分割の表示 特願昭63-241112の分割  
(22)出願日 昭和63年(1988)9月28日  
  
(31)優先権主張番号 特願昭62-240773  
(32)優先日 昭62(1987)9月28日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願昭62-289353  
(32)優先日 昭62(1987)11月18日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(31)優先権主張番号 特願昭62-303168  
(32)優先日 昭62(1987)12月2日  
(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地  
(72)発明者 岡山 昭  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 岡田 道哉  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
(72)発明者 森本 忠興  
茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内  
(74)代理人 弁理士 中本 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化物系高温超電導体

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 特性の改良された酸化物系高温超電導体を提供する。

【構成】 超電導特性を有する酸化物系超電導体において、該超電導体の理論密度比が90%以上であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。例として線材がある。

【効果】 臨界電流密度が向上し、1000A/cm<sup>2</sup>以上を達成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 超電導特性を有する酸化物系超電導体において、該超電導体の理論密度比が90%以上であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。

【請求項2】 請求項1において、該超電導体は焼結体であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。

【請求項3】 請求項1において、該超電導体を構成する粒子は板状であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。

【請求項4】 請求項1において、該超電導体の理論密度比が95%以上であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。

【請求項5】 請求項1において、該超電導体の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする酸化物系高温超電導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化物系超電導体に係り、特に臨界電流密度の向上に好適な酸化物系高温超電導体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の超電導物質の超電導転移温度が大幅に上回る高温超電導物質として、ランタン・バリウム・銅の酸化物が1986年初頭にジェー・ジー・ペドノルツとケー・ユー・ミューラー両博士により発見されて以来、1987年春には90K級の転移温度を有する超電導物質としてイットリウム・バリウム・銅の酸化物

( $\text{Y-Ba-Cu-O}$ 系と略称する)が米国ヒューストン大学チュー博士ら及び中国、日本でほぼ同時期に発見された。これら高温超電導物質の相次ぐ発見は超電導革命とも称され、目下、物質の組成、結晶構造、物性及び理論等の基礎科学から、物質合成法、安定性あるいは弱電、強電分野への応用開発、更には、より高い転移温度特性を示す室温超電導物質の探索を目指した研究開発が精力的に進められている。その中で、高温超電導物質を線材形状に構成する技術は一般に線材化技術と称され、超電導マグネット等の強電分野への応用における要素技術として位置付けられている。線材の断面構成は、従来の合金系あるいは化合物系超電導線材で周知のように、超電導特性を有する相と金属相とが複合された断面構成が採用されている。線材における金属部の機能は、線材を長尺形状に塑性加工し、かつ超電導相を熱処理加工等で形成させる製造過程での担持体であること、線材のコイル体への巻線作業時及びコイル製品状態における強度維持体であること、更には線材を超電導状態として通電する場合の超電導-常電導転移に対する安定化材としての機能であること、などである。酸化物系高温超電導物質の線材化に関しては、例えば日本経済新聞(昭62年3月4日付)、同(4月3日付)あるいは新超電導体-開発の現状とその応用(日経マグロウヒル社刊、198

2

7年6月15日発行)等で発表されているように、線材の構成要素である金属相(以下、シース材と称す)の材質の可能性や線材形状を実現するための塑性加工方法及び熱処理方法の試みが報じられてはいるが、その中で達成されている線材の臨界電流密度は毎平方センチメートル当り高々数百アンペアのレベルである。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記したように、酸化物系高温超電導物質の線材形状での臨界電流密度は工業的に要求される水準と比較すると、現状では少なくとも2桁低いレベルにあり、臨界電流密度を高めるための線材構成の詳細についても明らかでない。本発明の目的は、臨界電流密度を毎平方センチメートル当り少なくとも1000A以上に高めた酸化物系超電導体を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明を概説すれば、本発明は酸化物系高温超電導体に関する発明であって、超電導特性を有する酸化物系超電導体において、該超電導体の理論密度比が90%以上であることを特徴とする。

【0005】超電導特性を有する酸化物層が金属層によって覆われた酸化物系超電導扁平線材において、線材の長手方向に垂直な断面に現われる酸化物層の上、下面が平行な部分を有する程度に扁平形状の薄帯であり、酸化物層の厚さが圧延によって得られた線材の全厚さの0.35~0.75の範囲内にあることが好ましく、特に前記線材の全厚さが、0.2mm以下の薄帯が好ましく、前記金属層は焼結時に酸化物層の収縮変形に追従して変形可能な厚さを有するものである。そして、使用時には弾性を有するものが好ましい。また、超電導特性を有する酸化物層が金属層によって覆われた酸化物系超電導扁平線材を製造する方法において、金属製パイプを超電導特性を有する酸化物で充てんし、線引し、次いで線材を冷間圧延してその圧延前の横断面全体の厚さを $t_1$ 、圧延後の全厚さを $t$ と表わしたとき $(t_1 - t) / t_1 \times 100 \geq 90$ となるように圧延し、次いで熱処理することにより達成される。

## 【0006】

【作用】本発明に従えば、酸化物系超電導体は超電導特性を有する酸化物が金属層によってその周囲を覆われた構成をとっており、その線材の長手方向に垂直な断面において金属層と酸化物層とが平行な部分を有する扁平形状をなしている。前記金属層は酸化物層との平行な部分での片面の厚さが酸化物層より小さく、すなわち金属層の全厚さが、酸化物層を含む全体厚さの25~65%、好ましくは35~60%であり、金属層は酸化物層の超電導特性向上のために焼結する熱処理時における収縮変形に追従して変形可能であり、使用時には弾性であり、線材の長さ方向に可とう性を有するものである。金属層はこの焼結後の収縮に追従して変形できるように酸化物

層に比較して薄く形成しないと酸化物層にき裂が形成されるので、超電導特性は向上しない。断面構造の高温超電導線材において、線材の断面形状が扁平であること、言い換えれば板状線材若しくはリボン形状の線材であることによって、線材横断面積に対する横断面輪郭線長さ、すなわち線材断面における比表面積が増大し、線材に超電導特性を発現させるための熱処理工程で、雰囲気からの酸素の吸収を容易にする作用がある。更に、上記熱処理工程では、酸化物層粒子の焼結反応に伴って酸化物層が体積収縮を生ずることが避けられないが、線材断面構成が扁平形状であることは、円形断面形状である線材に比べて、線材断面上での酸化物層粒子の焼結収縮変形及び該収縮変形に追従する金属層の収縮変形を半径方向の収縮変形から板厚及び板幅方向の収縮変形に転化することによって、断面収縮変形を著しく容易にする作用がある。また、金属層の変形が容易化することによって、熱処理工程での線材内部の酸化物層と金属層の境界面の密着性を維持させる作用がある。線材断面が扁平形状であることは本発明の1要件であり、それ独自で上記した作用効果を生ずるものである。

【0007】前記目的は、超電導特性を有する酸化物層と金属層とから成る断面構造の高温超電導線材において、線材断面形状が扁平であり、扁平断面の中央に酸化物層、該酸化物層を取囲んで金属層を配し、そのときの扁平断面の全厚さが0.2mm以下とすること、及び前記金属層の全厚さ、すなわち、扁平断面の長手方向において、酸化物層を挟んで対峙する金属層の両方を加えた厚さが、全板厚の25～65%を有する構成によって達成される。

【0008】しかし、これだけでは高い電流密度を有する線材の製造は難しい。なぜならば、薄板を作る方法として例えば薄い金属板の上に高温超電導物質をドクターブレード法やスクリーン印刷法などで薄く塗り付けることが行われているが、この方法で得られた線材の臨界電流密度は現在100A/cm<sup>2</sup>前後と低い(日本金属学会会報、第26巻、第10号、1987、第981頁)。臨界電流密度の低い原因の1つに高温超電導体の密度が低いことが考えられる。超電導体の機能は取も直さず電気を流すことであり、高温超電導体中に空隙が多くあれば、電流パスが減ってしまう。すなわち、高温超電導体の線材化において第1義的に重要な問題は線材内部にある酸化物層の密度を十分上昇させておくことが必要と考えられる。そのための手段として各種実験の結果、金属層を構成するパイプ状の金属中に高温超電導体を挿入し、冷間圧延を行うことで酸化物層の密度上昇が可能なことを見出した。

【0009】上記本発明を構成する個々の技術手段の作用は次の通りである。線引き伸線加工だけで細線化した場合の加工度と密度の関係は発明者らの実験結果から次のようである。断面積減少率が70%程度までは加工度

の増加と共に密度は上昇するが、断面減少率70%程度以上では密度はほぼ一定となり、その値は4.4g/cm<sup>2</sup>である。加工度98%を加えた線材について、銀シーンを取除いて950℃で24時間の熱処理を加えてもその密度は5.4g/cm<sup>2</sup>と理論密度比の0.86にしかない。すなわち、線引き伸線加工で、高温超電導体の密度を上昇させるには限界がある。

【0010】しかるに、本発明者らは冷間圧延により、線材の断面形状を扁平、換言すれば板状若しくはリボン状に圧延することで、高温超電導体の密度は上昇して1000A/cm<sup>2</sup>以上の臨界電流密度を達成することを見出した。線引き伸線加工に比較して圧延加工で密度が上昇する理由は、加工時の応力が前者では引張り为主であるのに対し、後者では圧縮が支配的になるからと考えられる。

【0011】本発明の線材の単位線材は厚さが0.2mm以下の薄板線材が好ましい。圧延によって得られた扁平断面の全厚さが0.2mmを超えると上記効果が充分得られないことがある。本発明における扁平断面における幅は厚さに対し20～400倍程度が好ましく、特に40～65倍が好ましい。この幅と厚さの関係によって欠陥のない線材が得られる。

【0012】一方、本発明において使用される高温超電導発現物質であるイットリウム・バリウム・銅酸化物YBaCuOは酸素欠損型3重層状ペロブスカイト結晶であることが知られている。該物質は高温では正方晶、低温では斜方晶となり、斜方晶の時に超電導特性を示す。正方晶から斜方晶に変態する時には酸素を取込むことが必要である。また該物質は一旦超電導特性を付与した後に粉砕すると結晶の異方性に原因し、超電導特性が著しく劣化する。

【0013】線材加工用のYBaCuO原料は現在、固相反応法、共沈法で作製されている。固相反応法はY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>及びCuOを出発原料とし、これら粉末を混合粉砕後に加熱処理を行い固相で反応させる。共沈法はY、Ba及びCuをしゅう酸塩水溶液とし、これらを沈殿・ろ過して乾燥後に加熱処理を行い反応させる。これらいずれの方法もYBaCuO合成の加熱処理で焼結が進行し、粉末は凝集固化する。このようにして得られた原料は線材加工用に粉砕される。

【0014】YBaCuOにおいて優れた超電導体特性を発現させるためには、原料が高品位で安定に供給されることが必要である。上記の原料製造過程においてYBaCuOの汚染が特に問題となるのは加熱処理で凝集固化して試料を粉砕する部分である。その理由は以下のようである。

【0015】通常、粉砕はボールミル、らいかい機等を用いるが、高温超電導体YBaCuOは酸化物のため非常に硬い。そのため、粉砕過程でボールミルのポットやボール、らいかい機の鉢やきねが消耗してYBaCuO

5

中に混入するためである。しかし、線材に用いるYBaCuOの原料粉末の形状は細かいものが、組成の均質性及び線材加工後の熱処理（これについては後で詳述する）での焼結性が良いなどの理由で粉碎に長時間を掛けて微粉化する方法がとられ、この場合は当然、上記理由でYBaCuOの汚染度が高まり、微細化の効果が消去され超電導特性の低下を招く。線材化の過程でシース材内部の酸化物質は粉碎されるため超電導特性が著しく劣化すると同時に粒子と粒子の結合は機械的となり十分電流パスが取れない。そのため、線材に加工後、加熱処理で粒子と粒子を結合させることが必要となる。この熱処理はYBaCuOの正方晶の温度領域で行うため、熱処理後に斜方晶に変換させる。正方晶から斜方晶への変換は温度的には熱処理後の徐冷で達成され、酸素の供給はシース材を通して行われることになる。シース材の厚さが厚いとこの酸素の供給が十分に行われず、内部のYBaCuOは超電導体となりにくい。そのため、シース材すなわち金属層の厚さを0.1mm以下とし、全板厚の25～65%にすることが好ましい。ここでいう金属層の厚さとは酸化物層であるYBaCuOを挟んで対峙する上下の合計厚さで、片側だけの厚さはその半分となる。金属層の厚さが酸化物層の厚さの25%以下になると、圧延過程で金属相が破断して長尺線材の加工が困難となる。扁平断面の全厚さが、0.2mm以下と薄くする\*

$$0.35 \leq t_0 / t \leq 0.75$$

$$(t_i - t) / t_i \times 100 \geq 90$$

の両式を同時に満たすように酸化物系高温超電導線材の断面形状及び該断面形状を得るための変形率を構成することによって達成する。

【0019】上述のように、本発明の目的とする高い臨界電流密度の線材を得るには、更に付加的要件として、酸化物を板厚中央に配置し、かつ酸化物相の厚さを

$$t_0、全体厚をtで表わしたとき、$$

$$0.35 \leq t_0 / t \leq 0.75$$

好ましくは

$$0.4 \leq t_0 / t \leq 0.65$$

の関係式で表わされる板厚断面構成とする必要がある。

【0020】板厚中央部に酸化物層を配置することにより、熱処理工程での酸化物層粒子の焼結収縮変形が両外皮シース材に等量の収縮変形をもたらし、その結果として熱処理工程で巨視的な湾曲変形が防止される作用があり、結果的に線材化された酸化物層の熱処理歪を軽減し、臨界電流密度を高める作用がある。

【0021】次に、線材断面構成における酸化物層の板厚 $t_0$ と全板厚 $t$ の比、 $t_0/t$ が0.35以上、0.75以下とする要件は、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果解明されたものである。 $t_0/t$ が0.35より小さい断面構成の線材、すなわち酸化物層の板厚 $t_0$ が全板厚の35%より小さい線材では、熱処理工程での酸化物層粒子の焼結収縮が上下両面のシース材の拘束によ

6

\*ことは、内部の酸化物相に金属層を通して供給される酸素の取込みが円滑に行われる上でも好ましいことである。

【0016】最終冷間加工後の線材の焼結に要する熱処理温度は870℃以下では十分焼結が進行せず酸化物層の粒子と粒子の結合が不十分となり電流パスが十分取れない。950℃以上になると異相が生じ超電導特性が劣化する。線材内部の酸化物層の密度は、上記の熱処理後で理論密度比が0.87未満では空隙が多く高い臨界電流密度が得られないので、0.87以上好ましくは0.90以上、最も好ましくは0.95以上にする必要がある。

【0017】圧延加工における加工度は全板厚減少率で表わしたときの加工度が90%以下では、金属層と酸化物層の密着性が悪く、界面抵抗の増加を招くので好ましくない。圧延加工に先立つ線引き伸線加工は最終線材の酸化物層の密度向上に寄与するが、断面減少率が70%以上になるとそれ以上加工を加えても密度はほぼ一定値を取るため線引き伸線加工における断面減少率は少なくとも70%以上必要である。

【0018】本発明における圧延加工を以下に詳説する。本発明による圧延工程は、線材の圧延前の横断面全体の厚さを $t_i$ 、圧延後の横断面における酸化物層の厚さを $t_0$ 、全厚を $t$ と表わしたとき、

$$\dots (1)$$

$$\dots (2)$$

で妨害され、結果的に焼結された酸化物層の線材長さ方向での歪若しくはき裂の発生を伴い、更にはシース材と酸化物層とは離れを生じて高い臨界電流密度が得られなくなる。また、 $t_0/t$ が0.75より大きい線材では、熱処理工程での酸化物層粒子の焼結収縮は、その初期過程ではシース材の厚さが薄いことによって、シース材の拘束を受けることなしに発生しうるが、焼結収率の増大、すなわち焼結が促進されるのに伴って上下両面のシース材はしゅう曲変形を呈し、焼結が進んだ段階ではシース材のしゅう曲部が折れ重なることによって、結果的には線材長さ方向の酸化物層の均一で自由な焼結収縮が妨げられる。その結果、 $t_0/t$ が0.35より小さい線材の場合と同様の問題、すなわち酸化物層内の歪、き裂若しくはシース材界面での部分は離れを生じて高い臨界電流密度が得られなくなる。

【0022】 $t_0/t$ が0.35以上、0.75以下の断面構成から成る本発明の線材構成では、上記欠点が除かれ、線材形状に塑性加工した後の熱処理工程で、酸化物層粒子の焼結収縮はシース材の整合的な変形を伴うことによって、歪やき裂若しくはシース材との界面は離れがなく、かつ、臨界電流密度の高い酸化物超電導体を得ることができる。扁平断面を得る過程の横断面変形率

$$[(t_i - t) / (t_i)] \times 100 \text{ が } 90\% \text{ 以下では}$$

期待されない。 $t_i$  は扁平化前の横断面全体の初期厚さ、 $t$  は扁平化後の横断面全厚さである。

【0023】以上述べたように、本発明は冷間圧延法を用いることにより、高い臨界電流密度を有する超電導線材を提供するものである。すなわち、 $YBaCuO$ 原料の粉碎過程で、粉碎時間を極めて短時間とし、粉碎中に生じる $YBaCuO$ の汚染を非常に少なくする。その結果として、粉末中には $100\mu m$ 程度の粗粉が多く残るが、この粗粉を冷間圧延の過程で粉碎するものである。圧延時の粉碎効果は横断面変形率、すなわち加工度

$\left[ (t_i - t) / t_i \right] 100$  に依存する。加工度が大きくなるに従い粉碎は進むが、加工度90%以下ではまだ十分に粉碎が進行せず、粉碎過程の数十 $\mu m$ 程度の粉末が残存する。加工度90%以上になると著しく粉碎が進み、粉末の粒子径は $10\mu m$ 程度以下となり、その結果、線材の臨界電流密度が大きく向上する。

【0024】冷間圧延前の容器に充てんされた $YBaCuO$ の密度は冷間圧延後の線材に影響を及ぼす。低密度で充てんされると、①粉末の粉碎効率が著しく低下する、②得られた線材の板厚が変動するなどである。①の理由は冷間加工の応力が粉末の粉碎に効果的に働かず、粉末の移動に消費されるためである。②の理由は、金属容器にパイプを用いた場合が顕著で、パイプは圧延の初期に圧延ロールに接する面が小さいため、応力の集中を受け易く、その部分の板厚が薄くなる。これは圧延が進行するに従ってシワなどの原因となり、良好な線材を作製し難い。②の問題を解決するには金属容器の断面を矩形にすることで程度解決できる。①、②の問題を生ぜずに、粉碎効果を高め、かつ板厚の変動が極めて少ない線材を製造するには、冷間圧延前の金属容器に充てんする $YBaCuO$ の密度を少なくとも $4.0 g/cm^3$ 以上にする必要がある。本発明では、実施例で密度を上げる方法として冷間圧延前にドローベンチを用いて線引き伸縮したが、CIP (Cold Isostatic Press) を用いて予め高密度化したり、金型で粉末をプレスして密度を高めたペレットを金属容器に挿入するなどしても同じ効果が得られる。

【0025】高温超電導発現物質である $YBaCuO$ の超電導特性は粉碎することで劣化する。冷間圧延で加工された線材中の $YBaCuO$ は粉碎されており、また粒子と粒子も機械的に接触している状態で電流パスがとれず冷間圧延のままでは超電導特性が発現しない。そのため、圧延加工後の線材は熱処理を施す。熱処理温度が $870^\circ C$ 以下では $YBaCuO$ の焼結が進まず粒子と粒子の結合が不十分で電流パスが十分とれない。 $950^\circ C$ 以上になると異相が生じ超電導特性が劣化する。熱処理中の雰囲気は酸素が好ましい。その理由は、 $YBaCuO$ は高温では正方晶、低温では斜方晶となり、斜方晶のときに超電導特性を示す。正方晶から斜方晶に変態する時、酸素を取込むことが必要となるからである。正方晶

から斜方晶への変換は熱処理後の徐冷で達成される。上記熱処理後の線材内部の $YBaCuO$ 密度は電流パスに影響を及ぼし、密度が低いと高い臨界電流密度が得られないため $5.7 g/cm^3$ 以上の密度にすることが好ましい。この値は理論密度比にして0.9となる。

【0026】用いる金属容器は熱処理時の酸素の透過性を考慮して銀又は銀基合金が好ましく、銀基合金の場合はパラジウム、白金、ルテニウム及び金の内の1種又は2種以上を含み、かつ該合金成分の重量百分率の総量は10%以上になると酸素透過1.4悪化するので10%以下が好ましい。本発明に係る酸化物系高温超電導線材は他にタリウム・カルシウム・バリウム・銅系、ビスマス・ストロンチウム・カルシウム・銅系酸化物にも適用可能である。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

【0028】実施例1

以下、本発明を図1～図4及び図5及び表1～表4により説明する。図1及び図2は本発明に係る高温超電導線材の横断面の板幅方向中央部を省略した部分図である。1は酸化物層、例えば $Y-Ba-Cu-O$ 系高温超電導物質であり、2は金属層、例えば銀シース、 $t$ は全板厚、 $t_0$ は酸化物層の厚さである。これらの扁平若しくは板状線材は図5の実線で示す一連の工程を経て作製した。図5において、まず超電導物質を合成するための出発原料として $Y_2O_3$ 、 $BaCO_3$ 及び $CuO$ を $Y$ 、 $Ba$ 、 $Cu$ の原子モル数がそれぞれ1:2:3となるように秤量した。次に、これら3種の原料粉末に純水を加え、遠心ボールミルにより1時間混合粉碎した。得られた混合粉末は $150^\circ C$ で脱水したのち、表1に示す条件で第1熱処理を施した。第1熱処理を経た粉末状の仮焼成品を金型プレスにより直径3.0mm×厚さ3mmに成型し、表1に示した条件で第2熱処理を行った。以上の工程で得られた複数個のペレットは液体窒素による冷却で、超電導物質の反磁性効果により浮上することが確認された。これらのペレットをらいかい機により10分間粉碎したのち、外径6mm、内径4.5及び5.5mm、長さ400mmに加工された純銀製パイプ3本に各々理論密度比0.5で充てん封入した。線引工程はドローベンチにより行い、銀パイプの外径をいずれも6mmから2.8mmに減少させた。得られた線材は冷間圧延加工によって扁平断面化した。圧延工程における1パス当りの圧下率はおおよそ10%とし、線材の板厚がおおよそ0.5mm及び0.2mmに達した時点で $300^\circ C \times 30$ 分の中間の焼鈍を行った。この間、おおよそ0.5mm付近の板厚より薄肉化した時点で、適度の厚さ間隔において、長さがおおよそ100mmで厚さが異なる線材サンプルを採取した。各サンプルの一部は図2に示すように板耳を切り落した。これらのサンプルはいずれも表1に示す第3熱処理を施し

た。金属層の厚さはいずれも約25%であり、酸化物層 \* しい。

は50%である。第3熱処理は最終冷間圧延後に行わ 【0029】

れ、最初の熱処理温度より若干低い温度で行うのが好ま \* 【表1】

表 1

	加熱速度 (℃/h)	加熱保持 (℃/h)	冷却速度 (℃/h)	雰囲気
第1熱処理	200	950×5	200	酸素気流
第2熱処理	200	950×5	200	同上
第3熱処理	200	910×5	200	同上

【0030】このようにして得られた扁平断面の線材は、更に約30mmの長さに切断し、線材の臨界電流密度: Jc測定に用いた。Jc測定は通常の4端子法により液体窒素中で行い、電圧端子間距離をおよそ10mmとしたとき、端子間電圧が1μVに達した電流値を各サンプル横断面における酸化物層の断面積で除いて算出し ※20

※た。酸化物層の断面積はシース厚さの異なる3本の線材につき、各板厚ロットごとに横断面の顕微鏡観察によって行った。各線材の幅は厚さ約0.5mmで約5mmであり、薄いものが約6mmであった。

【0031】

【表2】

表 2

$$t_0 / t = 0.42$$

t (mm)	0.52	0.45	0.32	0.24	0.18	0.14	0.10	0.06	0.04
Jc	×	△	△	△	○	○	○	○	○

【0032】

【表3】

表 3

$$t_0 / t = 0.62$$

t (mm)	0.55	0.48	0.32	0.25	0.16	0.14	0.10	0.06
Jc	×	△	△	△	○	○	○	○

【0033】

【表4】

表 4

$$t_0 / t = 0.74$$

t (mm)	0.42	0.32	0.28	0.22	0.15	0.11	0.08	0.06
Jc	×	△	△	△	○	○	○	○

【0034】

○ Jc > 1000 A/cm<sup>2</sup>

△ Jc = 300 ~ 550 A/cm<sup>2</sup>

× Jc < 250 A/cm<sup>2</sup>

【0035】表2、表3及び表4は、線引き工程に入る前のパイプの肉厚がそれぞれ1mm (外径6mm、内径4mm)、0.5mm (外径6mm、内径5mm) 及び0.3mm

(外径6mm、内径5.4mm) の場合に得られた線引き一圧延材の板厚tと臨界電流密度Jcの関係を示す。線材横断面における酸化物層の厚さt<sub>0</sub>と線材の全板厚tとの比t<sub>0</sub>/tは線引き前の銀パイプの肉厚によって定まり、肉厚1、0.5及び0.3mmのパイプから出発した線引き一圧延材においては、それぞれt<sub>0</sub>/tが0.42、0.62及び0.74であって、各肉厚ロット内で



はサンプリングした板厚が異なっているとしても  $t_0/t$  は測定誤差内で一定であった。Jc は、同一条件で作製した別々のサンプル2～4本について行い、Jc の値はこの2～4本の間で相当のバラツキが見られたので、表2～表4ではJc 値を水準区分して記号で示してある。上記の表で明らかなように、線材のJc 値は各  $t_0/t$  において特定の板厚  $t$  において著しく増大する傾向を示した。また、図2で示した板耳除去サンプルは板耳を除去しない場合に比べて一般に高いJc 値が得られた。

【0036】上記した本発明を含む実施例のほかに、図3で示すように、板状線材のシースを片側だけ除去した扁平状線材及び上下面シース厚さを不均等にした扁平状線材についても実験的に作製したが、これらのサンプルはいずれも第3熱処理後においてシースが除去された面又はシース厚さが薄い方の面を凹側にして著しい湾曲変形を生じ、それらのJc 値は250 A/cm<sup>2</sup> 以下であった。

【0037】また、本発明と比較のため図4に示した円形断面の線材を作製した。その製法は図5に示す工程のうち、圧延工程を省いた点線経路で行った。線引き前のパイプ外径及び肉厚はそれぞれ6mm及び0.5mmであり、線引き後のパイプ外径は1.7mm～0.8mmであった。その第3熱処理は上記した扁平断面の場合と同等であった。このようにして得られた円形断面の線材のJc 値は高々350 A/cm<sup>2</sup> であった。

【0038】一連の断面形状及び寸法又は累積圧下率のサンプルについて第3熱処理後の横断面のミクロ組織観察を行った結果、線引き一圧延工程を経た扁平断面の板状線材は圧延工程を経ない円形断面の線材に比べて、シース内部の酸化物層に空隙が少なく、高密度化していることのほかに、酸化物層の焼結した結晶粒が著しく微細化していることが判った。

【0039】以上の実施例では金属シースに純銀を用いたが、銀とパラジウム等貴金属との合金であっても同様の効果を期待できる。本実施例によれば、酸化物系高温超電導体の線材化が容易であり、ミクロ組織的にもち密でかつ結晶粒径も微細化することによって高い臨界電流密度が得られる。

\*  
表 5

線 径 (mm)	断面減少率 (%)	酸化物密度 (g/cm <sup>3</sup> )	酸化物の理論密度比	Jc (A/cm <sup>2</sup> )
1.7	92	4.8	0.76	230
1.2	96	5.0	0.79	300
0.7	99	4.9	0.78	280

【0042】表5より明らかなように線材工程【A】す 50 なわち線引き伸線で加工した線材は断面減少率を大きく

# \*【0040】実施例2

以下、本発明の実施例2を図6、図7及び表5で説明する。図6は本発明に係る高温超電導線材の横断面図を示す。線材中央にYBaCuO高温超電導物質である酸化物層1があり、その外周部にYBaCuOを取囲んで銀の金属シースである金属層2がある。この線材は以下に示す一連の工程を経て作製した。初めに超電導物質を合成するための出発原料としてY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>及びCuOをY、Ba、Cuの原子モル数がそれぞれ1:

2:3となるように秤量した。次に、これら3種の原料粉末に純水を加え、遠心ボールミルにより1時間混合粉砕した。得られた混合粉末は150℃で脱水したのち950℃で5時間、酸素雰囲気中で仮焼した後に金属プレスで直径30mm、厚さ3mmのペレットに成形し、更に950℃で5時間酸素雰囲気中で焼結した。以上の工程で得られたペレットは液体窒素による冷却で、超電導物質の反磁性効果により浮上することを確認した。これらのペレットをらいかい機で30分間粉砕した後、外径6mm、内径5mmに加工された純銀製パイプに密度2.7g/cm<sup>3</sup>で充てん封入して線材化の素材とした。線材工程は2種類の方法で行った。線材工程【A】はドローベンチにより直径を順次減少させて直径の異なる線材を得た。線材工程【B】はドローベンチにより直径2.8mmにまず伸線した。この時の全断面減少率は78.2%であった。その後冷間圧延加工によって扁平断面化して各種の厚さの異なる線材を得た。これらの線材は、約30mmに切断し、910℃で20時間、酸素雰囲気中で熱処理を行い線材の臨界電流密度: Jc 測定用に用いた。この熱処理の昇温及び降温は200℃/1時間で行った。Jc 測定は通常の4端子法により、液体窒素中で行い、電圧端子間距離をおよそ10mmとしたとき、端子間電圧が1μVに達した電流値を各サンプル横断面における酸化物層の断面積で除して算出した。酸化物層の断面積は、横断面の顕微鏡写真を用いて測定した。表5に線材工程【A】で作製した線材の線径と断面減少率、酸化物層の密度及び理論密度比、Jc との関係を示す。

# 【0041】

# 【表5】



し、線径を細くしても密度は $5.0 \text{ g/cm}^3$ 程度と低く、 $J_c$ の値も数百 $\text{A/cm}^2$ であった。線材工程〔B〕で作製した線材の板厚と $J_c$ との関係を図7に示す。板厚が $0.2 \text{ mm}$ 以下になると $J_c$ は急激に増加し、板厚 $0.06 \text{ mm}$ で $J_c = 3330 \text{ A/cm}^2$ となり、表5で示した線引き伸線加工で得た線材に比較して10倍以上の $J_c$ 向上がみられた。板厚 $0.2 \text{ mm}$ 以下の酸化物層の密度はいずれも $5.7 \text{ g/cm}^3$ 、理論密度比の90%以上であった。また、板厚 $0.2 \text{ mm}$ における板厚減少率は93%であった。板幅は線材の円周とその板の円周とほぼ同じ大きさとなり、それによって決まる。線材工程

〔B〕で作製した線材の板厚とシース材の厚さとの関係は $J_c$ 値の高い板厚 $0.2 \text{ mm}$ 以下の線材の全金属相の厚さは全板厚の35~65%の範囲であった。全板厚が $0.2 \text{ mm}$ のときのシース厚さが約 $46 \mu\text{m}$ 、酸化物層厚さが約 $110 \mu\text{m}$ 、全板厚が $0.1 \text{ mm}$ のときのシース厚さが約 $23 \mu\text{m}$ 、酸化物層厚さが約 $56 \mu\text{m}$ 、及び全幅が約 $5.8 \text{ mm}$ で、約 $1240 \text{ A/cm}^2$ であり、特に全板厚が $0.06 \text{ mm}$ のときのシース厚さが約 $14 \mu\text{m}$ 、酸化物層厚さが約 $34 \mu\text{m}$ で、約 $3300 \text{ A/cm}^2$ で著しく高い臨界電流密度が得られた。

#### 【0043】実施例3

以下、本発明の実施例3を図8で説明する。金属容器に充てんする $\text{YBaCuO}$ 粉末の合成は以下の方法で行った。出発原料として $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 及び $\text{CuO}$ を用い、 $\text{Y}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Cu}$ の原子モル数がそれぞれ1:2:3となるように秤量し、これら3種の原料粉末を遠心ボールミルにより1時間混合した。次いで、得られた混合粉末は $950^\circ\text{C}$ で5時間、酸素雰囲気中で仮焼結した後、金型プレスで直径 $30 \text{ mm}$ 、厚さ $3 \text{ mm}$ のペレットに成形し、更に $950^\circ\text{C}$ で5時間酸素雰囲気中で焼結した。以上の工程で得られたペレットは液体窒素による冷却で、超電導物質の反磁性効果により浮上することを確認した。これらのペレットをらいかい機で15分間粉碎した。粉碎後の粉末断面の偏光顕微鏡（倍率200倍）によって観察した結果、粉砕が十分行われておらず、その大きさは約 $70 \mu\text{m}$ 程であった。以上のようにして得た $\text{YBaCuO}$ の原料粉末は直径 $6 \text{ mm}$ 、肉厚 $0.5 \text{ mm}$ の純 $\text{Ag}$ パイプにタップ充てんした。このときの充てん密度は $2.7 \text{ g/cm}^3$ であった。次いでドローベンチを用いて直径 $2.8 \text{ mm}$ まで線引き伸線加工を行い、パイプ内部の $\text{YBaCuO}$ の密度を $4.3 \text{ g/cm}^3$ まで高めた後、4段冷間圧延機で圧延し加工度の異なる線材を得た。これらの線材は、約 $30 \text{ mm}$ に切断し、 $910^\circ\text{C}$ で20時間、酸素雰囲気中で熱処理を行い線材の臨界電流密度： $J_c$ 測定用に用いた。この熱処理の昇温及び降温は $200^\circ\text{C}/1 \text{ 時間}$ で行った。 $J_c$ 測定は通常の4端子法により、液体窒素中で行い、電圧端子間距離をおよそ $10 \text{ mm}$ としたとき、端子間電圧が $1 \mu\text{V}$ に達した電流値を各サンプル横断面における酸化物層の断面積で除して算出した。酸化

物層の断面積は、線材横断面の光学顕微鏡写真を用いて測定した。

【0044】図8に加工度と臨界電流密度 $J_c$ との関係を示す。図8より明らかなように、加工度90%以上になると $J_c$ 値は急激に増加し、95%以上で $1000 \text{ A/cm}^2$ 以上、加工度98%で $J_c$ は $3300 \text{ A/cm}^2$ に達した。加工度90%以上の線材の密度はすべて $5.7 \text{ g/cm}^3$ 以上であった。加工度83%、及び加工度96%の線材横断面の偏光顕微鏡写真（倍率200倍）を観察した結果、加工度83%の線材中には粉砕が十分に進行していない $30 \mu\text{m}$ 程度の粗粒が残存しているが、加工度96%の線材中には加工度83%の線材で観察された粗粒は見られず、粒径は比較的均質であった。本発明の加工度96%のものの全板厚は約 $110 \mu\text{m}$ で、金属厚の厚さは $20 \sim 25 \mu\text{m}$ 、超電導部分の酸化物層の厚さは約 $60 \sim 70 \mu\text{m}$ であった。

#### 【0045】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように、本発明によれば線材形状における酸化物系高温超電導体焼成のための熱処理時における結晶粒焼結が十分に行われ、金属シースが酸化物層の焼結収縮を妨害することがなく、また線材形状を制御し、内部の酸化物層の密度を上昇させること及び線材加工工程の冷間圧延での加工度を制御させることで、 $1000 \text{ A/cm}^2$ 以上の高い臨界電流密度を得ることができた。本発明に係る超電導線は回転機のロータ及びステータ用コイル、エネルギー貯蔵用コイル、核融合装置磁石用コイル、送配電用ケーブル、変圧器用コイル、粒子加速器用コイル、MRI及びNMRの磁石用コイル、電子顕微鏡用コイル、原子吸光分析装置の磁石用コイル、電車、自動車、エレベータ、エスカレータの電動機のロータ、ステータ用コイル、リニアモーターカーの磁石用コイルとして用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の1実施例としての酸化物系超電導線材の横断面図である。

【図2】本発明の1実施例としての酸化物系超電導線材の横断面図である。

【図3】比較例の酸化物系超電導線材の横断面図である。

【図4】比較例の酸化物系超電導線材の横断面図である。

【図5】本発明を実施した製造プロセスの工程図である。

【図6】本発明の他の実施例により得られた酸化物系超電導線材の横断面図である。

【図7】図6の線材の板厚と臨界電流密度 $J_c$ との関係を示すグラフである。

【図8】加工度と臨界電流密度 $J_c$ との関係を示すグラフである。

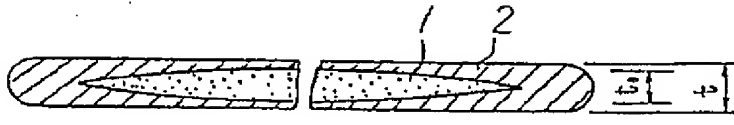
#### 【符号の説明】

15

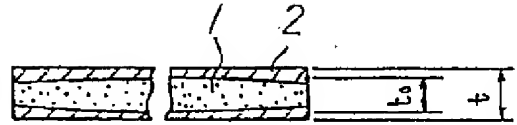
1…酸化物層、2…金属層、 $t$ …全板厚、 $t_0$ …酸化物

層の厚さ

【図1】



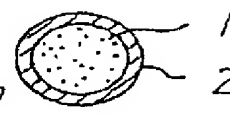
【図2】



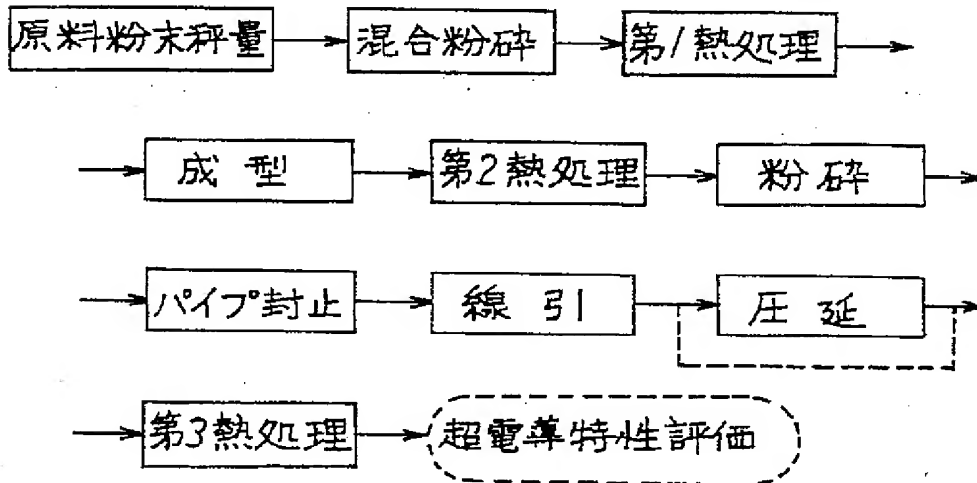
【図3】



【図4】



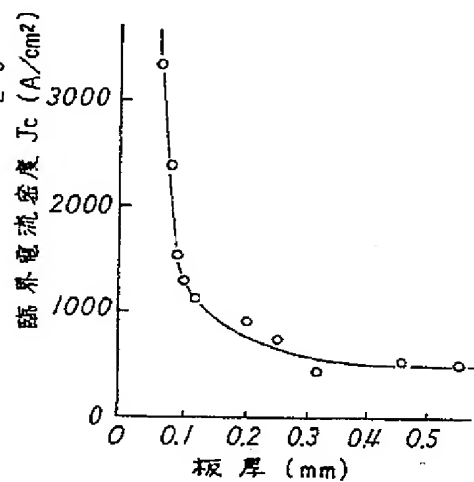
【図5】



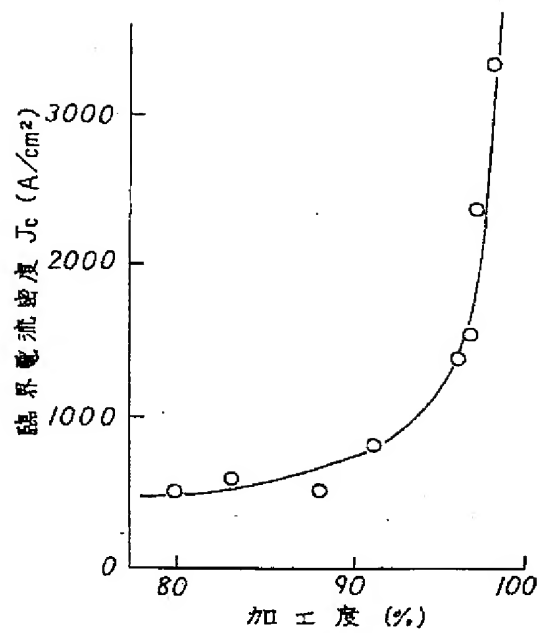
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 俊美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 矢内 吉美

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 佐藤 宏

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 土井 俊哉

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 田中 和英

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 加藤 隆彦

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内